

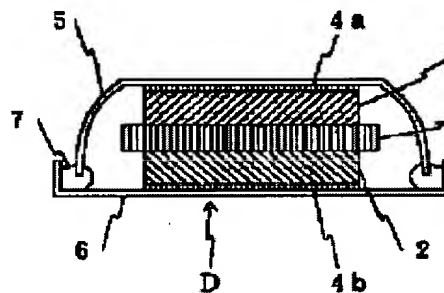
ALLOY FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY PROVIDED WITH NEGATIVE ELECTRODE MADE OF THIS

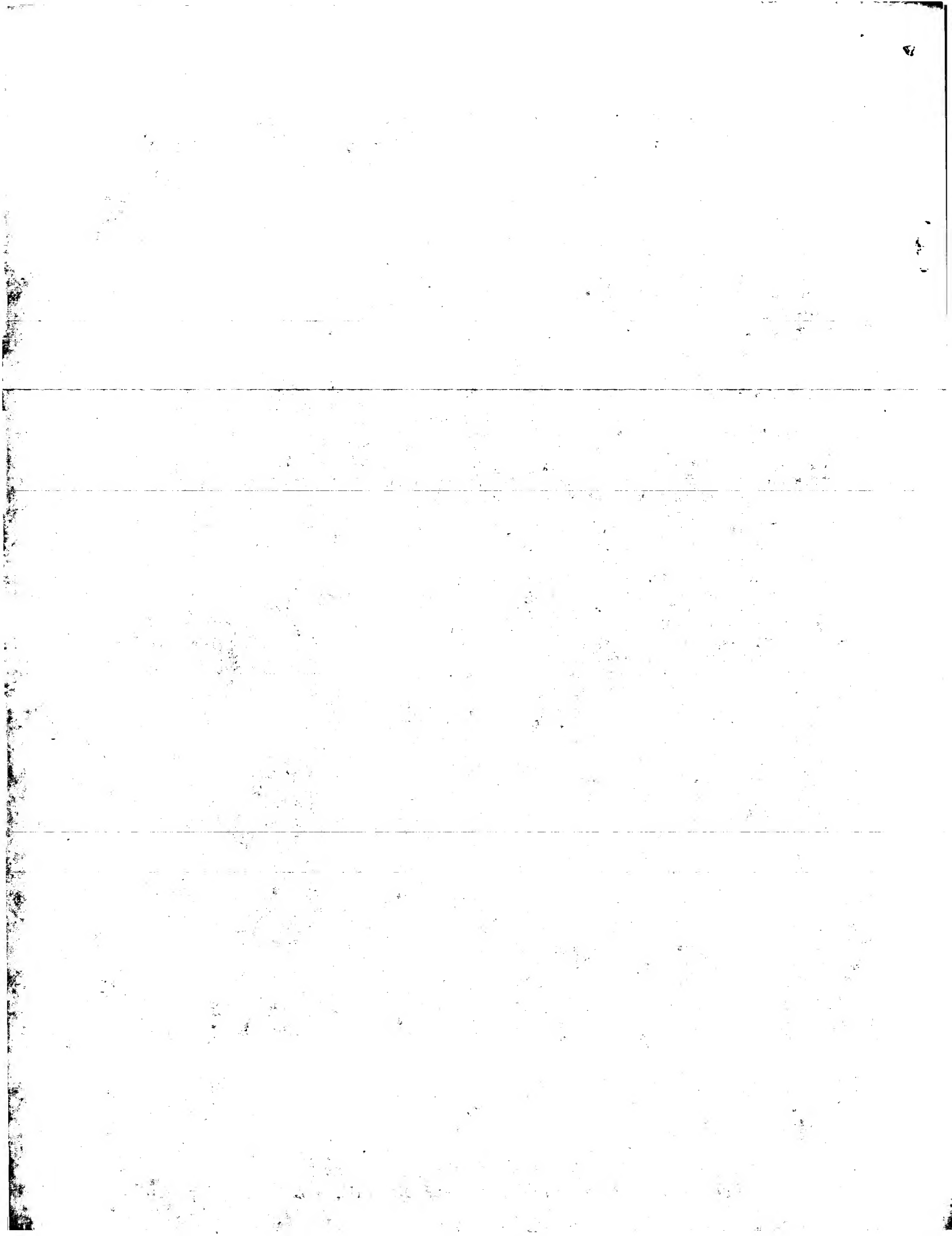
Patent number: JP7022017
Publication date: 1995-01-24
Inventor: TAKADA YOSHINORI; others: 01
Applicant: MITSUBISHI CABLE IND LTD
Classification:
- **international:** H01M4/02; H01M4/36
- **european:**
Application number: JP19930166748 19930706
Priority number(s):

Abstract of JP7022017

PURPOSE: To provide a lithium secondary battery excellent in cycle lifetime of electric charging and discharging, and realizing high electromotive force, a high electric discharging capacity, and high energy density by using an Li-X-Te alloy having a specific composition (wherein X represents one kind of metal or an alloy composed of metals selected from Ag, Zn, Ca, Al, and Mg).

CONSTITUTION: A negative electrode 1 is made of an Li-X-Te alloy composed in a composing ratio of Li:X:Te=80-150:1-20:2-30, wherein X represents metal or an alloy selected from Ag, Zn, Ca, Al and Mg. The alloy is rolled into an alloy sheet, which is bonded to a nickel sheet, thus obtaining the negative electrode 1. A separator 3 impregnated with an electrolyte is interposed between the negative electrode 1 and a positive electrode 2. A stainless steel cap 5 to be brought into press-contact with a current collector 4a press-fitted to the outside surface of the negative electrode 1 and a stainless steel positive electrode can 6 to be brought into press-contact with another current collector 4b press-fitted to the outside surface of the positive electrode 2 are sealed with a gasket 7, thereby obtaining a lithium secondary battery D.





(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-22017

(43) 公開日 平成7年(1995)1月24日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 4/02

A

4/36

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-166748

(22) 出願日 平成5年(1993)7月6日

(71) 出願人 0000032G3

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72) 発明者 高田 善典

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電

線工業株式会社内

(72) 発明者 佐々木 孝蔵

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電

線工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高島 一

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池負極用合金およびその合金よりなる負極を備えるリチウム二次電池

(57) 【要約】

【構成】 本発明のリチウム二次電池負極用合金は、L i - X - T e 系合金 (但し、X は A g、Z n、C a、A l、M g より選ばれる一種の金属または二種以上の合金成分) よりなるものであって、該 L i - X - T e 系合金組成が、原子比で L i : X : T e = 8 0 ~ 1 5 0 : 1 ~ 2 0 : 2 ~ 3 0 であることを特徴とするものである。また、本発明のリチウム二次電池は、上記リチウム二次電池負極用合金よりなる負極を備えることを特徴とするものである。

【効果】 充放電のサイクル寿命に優れ、高起電力、高放電容量および高エネルギー密度を有するリチウム二次電池が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $Li-X-Te$ 系合金（但し、 X は Ag 、 Zn 、 Ca 、 Al 、 Mg より選ばれる一種の金属または二種以上の合金成分）よりなるリチウム二次電池負極用合金であって、該 $Li-X-Te$ 系合金組成が、原子比で $Li:X:Te=80\sim150:1\sim20:2\sim30$ であることを特徴とするリチウム二次電池負極用合金。

【請求項2】 請求項1記載のリチウム合金よりなる負極を備えることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム二次電池用負極材料、リチウム二次電池用負極合金およびその負極合金より形成される負極を備えるリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】 一般に二次電池に要求される性能として、①エネルギー密度が大きい、②出力密度が大きい、③自己放電率が小さい、④安価である、⑤エネルギー効率が大きい、⑥サイクル寿命が長い等が挙げられる。このような性能を有する二次電池として、リチウムイオンの移動による電気エネルギーを利用した非水電解質電池、所謂リチウム二次電池が高起電圧、高エネルギー密度を有するものとして知られている。

【0003】 このリチウム二次電池においては、負極に純リチウムを用いると、高エネルギー密度を有する負極が得られる反面、充電時にデンドライトが成長しやすいという欠点がある。金属の電析は、一般に金属イオンの電極面への物質移動（拡散）と電極における電子の授受（電極反応）との2段階にて進行するが、純リチウムの電析においては、電極反応が早く、電析は電極面へのリチウムイオンの拡散により律速される。このような物質移動に律速される電析においては一般にデンドライトが成長しやすい。このデンドライトは樹枝状の結晶であり、一旦形成されると急速に成長し、セパレータを貫通して正極と短絡し、その結果電池のサイクル寿命を著しく短くすることになる。

【0004】 この問題を解決するため、従来負極にリチウム合金を用いるということがなされている。このリチウム合金の成分としては Al 、 Bi 、 Pb 、 Sn 、 In 等の金属元素が知られているが、これらの金属元素を用いた合金は全て金属間化合物であり、合金形成によりリチウム電析における電極反応速度を低減させることで電析がリチウムの拡散により律速されることを緩和し、これによってデンドライトの成長を抑制するようにしている。

【0005】 しかしながら、上記のような金属間化合物は脆い材料であるため、充放電時のリチウムの吸収・放

出にともなう電極体積の膨張・収縮によって、電極にクラックが発生し最終的には粉体化に至る。また、金属間化合物よりなる負極は多量の金属元素を含んでおり、純リチウムよりなる負極に比して電極電位が高いため、電池起電力は低いという欠点がある。

【0006】 これに対し、高起電力を有する合金負極として、少量の Ag 、 Zn 等をリチウムに添加してなる固溶体合金よりなる負極も提案されているが、このような負極においては放電時に合金成分が脱落すること等の問題があるため、これを用いた電池では十分な充放電特性が得られているとはいえないのが現状である。

【0007】 本発明の目的は、上記のような問題を解消し、充放電容量が大きく高エネルギー密度を有し、かつ充放電の繰り返しによる劣化の少ないリチウム二次電池負極用合金を提供することにある。また、本発明の他の目的は、高起電力、高充放電容量、高エネルギー密度を有するとともに、サイクル寿命に優れるリチウム二次電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、リチウム負極用合金について検討を重ねた結果、特定の組成からなる合金により負極を構成すると、上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明のリチウム二次電池負極用合金は、 $Li-X-Te$ 系合金（但し、 X は Ag 、 Zn 、 Ca 、 Al 、 Mg より選ばれる一種の金属または二種以上の合金成分）よりなるものであって、該 $Li-X-Te$ 系合金組成が、原子比で $Li:X:Te=80\sim150:1\sim20:2\sim30$ であることを特徴とするものである。また、本発明のリチウム二次電池は、上記リチウム二次電池負極用合金よりなる負極を備えることを特徴とするものである。

【0009】 本発明のリチウム二次電池負極用合金に使用される Ag 、 Zn 、 Ca 、 Al 、 Mg より選ばれる一種の金属または二種以上の合金成分（以下、金属または合金成分 X と示す）は、リチウムと反応してリチウム合金を形成し、充放電時にリチウムを吸収・放出する機能を果たすものである。

【0010】 一方、 Te は上記金属または合金成分 X と安定な金属間化合物 X_2Te （ Ag_2Te 、 $ZnTe$ 、 $CaTe$ 、 Al_2Te_3 、 $MgTe$ 等）を形成し、またリチウムと金属間化合物 Li_2Te を形成する。これらの金属間化合物は負極合金の結晶粒を著しく微細化する作用を示す。この作用により結晶粒界の面積が著しく増加するが、結晶粒界でのリチウム拡散速度は粒内に比して数十倍以上にも達するようになる。このため、リチウム電析がリチウムの拡散により律速されるということが緩和され、デンドライトの成長が抑制される。またこれにより、リチウムが効率良く吸収・放出されるようになる。またこれらの金属間化合物は結晶粒界に集積して立体的な殻を構成する。上記金属間化合物 X_2Te 、

およびLi:Teのうち、X、Teは殻の強度を保持する骨材またはLi:Teの結着剤として機能する。一方Li:Te中でのリチウムの拡散速度は著しく速く、Li:Teはリチウムの高速拡散路として機能し、電池の充放電にともなうLiの吸収・放出は上記殻を通じて進行することになる。また、上記殻は金属または合金成分Xの拡散バリアとしても機能し、これにより放電時に金属または合金成分Xが電極より脱落することが防止される。さらに、Li:Teの電極電位はリチウムと同等であり、したがって電池起電力が純リチウムを用いたものと同等となる。

【0011】本発明のリチウム二次電池負極用合金は、原子比でリチウム:金属または合金成分X:Te=80~150:1~20:2~30を反応させて合金化したものである。上記組成において、上記金属または合金成分Xが1未満であると、結晶粒微細化効果が不十分となり、また金属間化合物により構成される殻の強度が低下するため好ましくない。一方上記金属または合金成分Xが20を越えると、シート形状に加工することが困難となり、また電極電位が上昇して電池起電力が低下するため好ましくない。また、上記組成において、Teが2未満であると、デンドライトが十分に抑制されず、また結晶粒微細化効果が不十分となり好ましくない。一方Teが30を越えると、シート形状に加工することが困難となり、また電極電位が上昇して電池起電力が低下するため好ましくない。

【0012】上記リチウム二次電池負極用合金は、Liと金属または合金成分XとTeとを合金化して得られたものであるが、この合金化は、これらの合金材を溶融して反応させる方法や、これらを物理蒸着により反応させる方法等の従来既知の方法によりなされたものである。

【0013】溶融法による合金化は、上記合金材を不活性雰囲気中で加熱・溶融することによりなされる。上記加熱・溶融においては、Liの融点以上の温度で行うようにすると、反応が速やかに進行するため好ましい。

【0014】蒸着法による合金化は、金属を蒸発させ、他の金属表面上で凝固させることによりなされる。この蒸着法によれば、前記溶融法によつては合金化できない高融点の金属と低融点の金属とのいわゆる非平衡相の合金を製造することができる。上記蒸着法としては、イオンビームスパッタ等の各種スパッタ、電子ビーム蒸着、各種イオンプレーティング、CVD法等があるが、上記のような非平衡相の合金を製造する場合には、イオンプレーティング、スパッタ等の、原子またはイオンを基板方向に加速して蒸着させる方法によることが好ましい。

【0015】本発明のリチウム二次電池は、上記で説明したリチウム合金を負極材として用いてなることを特徴とする。上記リチウム二次電池を構成する負極は、上記リチウム合金を、通常の方法でシート状、薄膜状等の形状に成形することにより得られたものである。上記負極

材をシート状に成形する場合は、圧延、熱間押出等の方法により、通常、厚さ数 μm ~数百 μm に成形する。

【0016】上記シート状負極は、Niシート、Alシート、Cuシート等のシート状集電体に、ろう付け、ハンダ付け、超音波溶接、スポット溶接等の各種接合方法により接合させて使用される。

【0017】一方、本発明のリチウム二次電池の正極を構成する正極材としては、通常リチウム二次電池の正極に使用される正極材が使用でき、例えば MnO_2 、 LiCoO_2 等を活物質とする正極材が好適に使用できる。なお、上記正極活物質には、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の導電材料が、またポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン等の結着剤が配合される。

【0018】上記正極活物質に導電材料および結着剤を配合して得られる正極合剤は、キャスト成形、圧縮成形、ロール成形等の任意の方法で適当な形状および大きさに成形されて、本発明のリチウム二次電池の正極として使用される。

【0019】本発明のリチウム二次電池に使用する電解質としては、塩類を有機溶媒に溶解させた電解液や固体電解質が使用できる。電解質が電解液の場合、この塩類としては、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等が使用でき、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサソラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルおよびこれらの混合物等の有機溶媒に溶解させて濃度0.1~3モル/リットルに調製して使用される。この電解液は、通常、多孔性ポリマーやガラスフィルタのようなセパレータに含浸あるいは充填させて使用される。

【0020】電解質が固体電解質の場合、上記塩類がポリエチレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド等やこれらの誘導体、混合物、複合体等に混合されて使用される。この固体電解質は、負極と正極とのセパレータを兼ねる。

【0021】

【作用】本発明のリチウム二次電池負極用合金はLi-X-Te系合金からなる固溶体型の合金であり、金属または合金成分Xは、リチウムと反応してリチウム合金を形成し、充放電時にリチウムを吸収・放出する機能を果たすものである。これにより、充放電時のリチウムの拡散が促進される。一方、Teは上記金属または合金成分Xと安定な金属間化合物X₂Teを形成し、またリチウムと金属間化合物Li₂Teを形成する。これらの金属間化合物が負極合金の結晶粒を著しく微細化することによって結晶粒界の面積が著しく増加し、結晶粒界でのリチウム拡散速度が粒内に比して数十倍以上にも達する。これによって、リチウム電析がリチウムの拡散によ

り律速されるということが緩和される。またこれにより、リチウムが効率的に吸収・放出されるようになる。またこれらの金属間化合物は結晶粒界に集積して立体的な殻を構成する。このうち、X、Teは殻の強度を保持する骨材またはLi、Teの結着剤として機能する。一方Li、Te中でのリチウムの拡散速度は著しく速く、Li、Teはリチウムの高速拡散路として機能する。このため電池の充放電にともなうリチウムの吸収・放出が上記殻を通じて進行することになり、該殻が上記金属間化合物で構成されているためデンドライトの成長が抑制される。また、上記殻は金属または合金成分Xの拡散バリアとしても機能する。さらに、Li、Teの電極電位はリチウムと同等である。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例を示しより具体的に説明する。なお、本発明がこれに限定されるものでないことは言うまでもない。

実施例1

（負極の作製）LiとAgとTeとを原子比でLi：Ag：Te＝105：7：6となるように秤量し、アルゴン雰囲気中で500℃に加熱・溶融して合金化した。この合金を冷却して乾燥空気雰囲気中で圧延を行い、厚さ1mmの合金シートを得た。この合金シートを直径20.0mmの円形に打ち抜き、厚さ0.5mmの円形のニッケルシートに接合して、円板状の負極を作製した。

【0023】（リチウム二次電池の作製）炭酸リチウムと塩基性炭酸コバルトとリン酸含有率85%のリン酸水溶液とを原子比でLi：Co：P＝2：1.5：0.5となる量をそれぞれ秤量して十分に混合した後、これをアルミナするつぼに入れて900℃で24時間加熱処理し、酸化物質を製造した。この酸化物質は、リチウムのリン酸塩、リチウム・コバルトのリン酸塩およびコバルト酸化物よりなる混合物である。上記混合物を粉碎し粒径20μm以下に調整して得た正極活性物質8重量部、アセチレンブラック1重量部およびテフロン粉末1重量部を十分に混合して正極合剤を調製した。ついで、この正極合剤をニッケルメッシュ上にプレス成形して、直径20mm、厚さ1.0mmの円板状正極を作製した。別に、含水量を50ppm以下に調整したプロピレンカーボネートに、1モル／リットルの過塩素酸リチウムを溶解して電解液を調製した。また、厚さ0.5mmの多孔性ポリプロピレンフィルムを、直径25.0mmに打ち抜いてセパレータを作製した。

【0024】上記負極、正極およびセパレータを用いて、図1の模式図に示すように、負極1と正極2との間に電解液を含浸させたセパレータ3を介在させ、上記負極1の外側面に圧着させた集電体4aに圧接するステンレス製負極キャップ5と、正極2の外側面に圧着した集電体4bに圧接するステンレス製正極缶6とをガasket7で封止して、試験用リチウム二次電池Dを作製した。

上記リチウム二次電池の起電力を二端子法で測定したところ、表1に示す通りであった。

【0025】（充放電試験）上記試験用リチウム二次電池を用いて、1mA/cm²の電流密度で上限電圧4.2V、下限電圧2Vに設定して充放電を50回繰り返した。この充放電の50回目における放電容量および充放電効率を調べたところ、表1に示す通りであった。

【0026】比較例1-1

上記実施例1において、Teを省略する以外は全て同様にして負極を作製した。

【0027】比較例1-2

上記実施例1において、Teを省略し、Li合金組成をLi：Ag＝95：5とする以外は全て同様にして負極を作製した。

【0028】実施例2

LiとZnとTeとを原子比でLi：Zn：Te＝109：2：6となるように秤量し、アルゴン雰囲気中で500℃に加熱・溶融して合金化した。この合金を冷却して乾燥空気雰囲気中で圧延を行い、厚さ1mmの合金シートを得た。この合金シートを直径20.0mmの円形に打ち抜き、厚さ0.5mmの円形のニッケルシートに接合して、円板状の負極を作製した。

【0029】比較例2-1

上記実施例2において、Teを省略する以外は全て同様にして負極を作製した。

【0030】比較例2-2

上記実施例2において、Teを省略し、Li合金組成をLi：Zn＝98：2とする以外は全て同様にして負極を作製した。

【0031】実施例3

厚さ0.5mmのニッケル基板上に、クラスターイオンビーム法による3元素蒸着によりLiとAgとTeとを原子比でLi：Ag：Te＝105：7：6となるように蒸着して、厚さ10μmの合金膜を形成した。ここで、基板温度は150℃とした。上記合金膜を形成した基板を直径20.0mmに打ち抜いて負極を作製した。

【0032】比較例3-1

上記実施例3において、Teを省略する以外は全て同様にして負極を作製した。

【0033】比較例3-2

上記実施例3において、Teを省略し、Li合金組成をLi：Ag＝95：5とする以外は全て同様にして負極を作製した。

【0034】実施例4～7

上記実施例1において、合金の組成および組成比を表1に示すようにかえる以外は全て同様にして負極を作製した。

【0035】（リチウム二次電池の作製および充放電試験）上記実施例2～7および比較例1～3で得られた各負極体を用いる以外は全て実施例1と同様にして試験用

リチウム二次電池をそれぞれ作製し、各リチウム二次電池の起電力を二端子法で測定したところ、表1に示す通りであった。また、上記各リチウム二次電池を用いて、実施例1と同様にして充放電をそれぞれ行い、充放電の*

*50回目における放電容量および充放電効率をそれぞれ調べたところ、表1に示す通りであった。

【0036】

【表1】

		合金組成	組成比 (原子比)	合金化 の方法	起電力 (V)	放電 容量 ^(*) (Wh/kg)	充放電 効率 ^(**) (%)
実施例	1	Li-Ag-Te	105:7:6	熔融法	4.0	140	85
	2	Li-Zn-Te	109:2:6	熔融法	4.1	160	90
	3	Li-Ag-Te	105:7:6	蒸着法	4.0	145	92
	4	Li-Ca-Te	109:2:6	熔融法	4.1	130	81
	5	Li-Mg-Te	105:6:6	熔融法	4.1	110	78
	6	Li-Ag-Zn-Te	113:7:3:12	熔融法	4.0	150	89
	7	Li-Zn-Ca-Te	117:3:2:12	熔融法	4.1	130	87
比較例	1-1	Li-Ag	105:7	熔融法	4.1	15	32
	1-2	Li-Ag	95:5	熔融法	3.9	18	25
	2-1	Li-Zn	109:2	熔融法	4.1	15	30
	2-2	Li-Zn	98:2	熔融法	4.1	10	15
	3-1	Li-Ag	105:7	蒸着法	4.1	10	20
	3-2	Li-Ag	95:5	蒸着法	3.9	12	30

(*) および(**)は充放電50回目における測定値である。

【0037】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明のリチウム二次電池負極用合金は、Li-X-Te系合金からなる固溶体型の合金であり、金属または合金成分Xとリチウムとより形成されているリチウム合金が、充放電時にリチウムを吸収・放出する機能を有するため、リチウムの拡散が促進されてデンドライトの成長が抑制されたものとなっている。一方、Teと上記金属または合金成分X

とより形成されている金属間化合物X、Te、ならびにTeとリチウムとより形成されている金属間化合物Li。Teの結晶粒微細化作用によって、負極合金の結晶粒界の面積が著しく増加し、結晶粒界でのリチウム拡散速度が粒内に比して数十倍以上の高速となっている。この結果負極合金は、リチウム電析がリチウムの拡散により律速されるということが緩和され、またリチウムが効率良く吸収・放出されるものとなっている。したがってこ

の作用によってもデンドライトの成長が抑制されている。またこれらの金属間化合物は結晶粒界に集積して立体的な殻を構成しているが、上記金属間化合物のうち、X、Teは骨材となって殻の機械的強度を保持し、またLi₂Teの結着剤として機能しているため、負極合金の強度が向上している。一方Li₂Teはリチウム的高速拡散路として機能するため、電池の充放電にともなうリチウムの吸収・放出が効率良く行われ、これによって電池の放電容量が増大し、充電時間も短縮されている。またこのリチウムの吸収・放出が上記殻を通じて進行することになり、該殻が上記金属間化合物で構成されているためデンドライトの成長が抑制されている。また、上記殻は金属または合金成分Xの拡散バリアとしても機能し、これにより放電時に金属または合金成分Xが電極より脱落することが防止され、充放電の繰り返しの

より負極が劣化することが防止されている。さらに、Li₂Teの電極電位がリチウムと同等であるため、電池起電力が純リチウムを用いたものと同等となっている。したがって、本発明のリチウム二次電池負極用合金よりなる負極を備えるリチウム二次電池は、充放電のサイクル寿命に優れ、高起電力、高放電容量および高エネルギー密度を有するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示すリチウム二次電池の模式断面図である。

【符号の説明】

- 1 負極
- 2 正極
- 3 セパレータ
- D リチウム二次電池

【図1】

